



TITLE:

加圧一酸化炭素を用いる分枝脂肪酸合成の工業化に関する基礎的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

小松, 洋二

CITATION:

小松, 洋二. 加圧一酸化炭素を用いる分枝脂肪酸合成の工業化に関する基礎的研究. 京都大学, 1972, 工学博士

ISSUE DATE:

1972-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213880>

RIGHT:

氏 名	小 松 洋 二 こ まつ よう じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 503 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	加圧一酸化炭素を用いる分枝脂肪酸合成の工業化に関する 基礎的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 竹 崎 嘉 真 教 授 武 上 善 信 教 授 市 川 克 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は加圧一酸化炭素を用い、分枝脂肪酸合成を工業的に実施することを目的とし、分枝脂肪酸を合成する反応、粗反応生成物の精製、ならびに触媒の回収に関する基礎的研究を、序論と2編10章にわたってまとめたものである。

分枝脂肪酸は、強い酸性触媒の存在下で、主としてオレフィンからアルキルカチオンを生ぜしめ、これに高压で一酸化炭素を付加させてアシルカチオンを含む均一溶液を得て、つぎにこれを加水分解する、いわゆる Koch 反応によって、得ることができるが、本論文は、原料や触媒以外の第3物質を反応系に添加する新しい Koch 反応に関する研究と、オレフィン、水、第3物質を同時に反応系に供給し、1段でカルボン酸を合成する新方法の工業化に関する基礎的な問題を取扱った研究である。

序論においては、Koch 法において従来なお未解決の問題、とくに目的脂肪酸収率の向上、触媒の回収、循環、高い空時収率での脂肪酸の合成などについて、本研究が取上げた背景を明らかにし、本論文の目的を述べている。

第1篇第1章では、第3ブチルカチオンの原料として第3ブチルピバリン酸エステル $[(CH_3)_3C \cdot COOC(CH_3)_3]$ を用いて、触媒の種類、触媒中の含水量と反応生物組成との関係、全原料/触媒モル比と反応生成物組成との関係を詳しく解析し、Koch 反応における触媒の作用と触媒の酸度関数との間には密接な関係があり、アシル化反応に際しては、オレフィン、アルコールなどの原料とともに、第3の物質を添加した方が、目的カルボン酸収率が一層向上するのではないかという推測を導いている。なお、第3ブチルピバリン酸エステルを原料としたときのトリメチル酢酸の最高収率は、96.1 モル%であった。

第2章では、アシル化反応にさいし、原料オレフィンに種々の第3物質を添加し、目的酸収率を向上せしめる第3物質を探索し、カルボニル基を有する化合物、ならびにハロゲン化炭化水素が有効であるという新事実を明らかにしている。

第3章では、第2章で酸収率を向上した第3物質のうち、トリメチル酢酸ならびにトリクレンを取上げ、

この二つの第3成分を原料におのおの添加したとき、触媒の種類、添加物の割合、触媒に対する全供給原料の割合などの反応条件が、反応生成物組成にどのような影響を及ぼすかについて詳しく検討し、これらの結果からトリメチル酢酸ならびにトリクレンを原料に加えた場合の反応機構について考察している。

第4章では、第3章の反応機構の考察の結果に基づき、オレフィン、水、トリクレンを同時に触媒層に供給し、温和な反応条件下で反応させ、高い空時収率ならびに選択率で目的脂肪酸を1段で合成する新しい反応形式が可能であることを二、三のモデル実験によって実証している。

第5章では、フッ化水素触媒、硫酸触媒の新規な回収方法に関する研究結果を述べている。

第6章では、粗反応生成物の精製方法に関する研究成果が述べられている。すなわち、蒸気圧がほとんど等しいイソブチレン三量体とトリメチル酢酸、イソブチレン四量体とノナン酸の共沸蒸留による分離方法を検討し、それぞれの新しい共沸剤を見出している。

第2篇第1章では、第1篇において見出した第3成分を原料に添加して脂肪酸を合成する方法のうち、工業的に最も実施可能と考えられる反応条件を用い、比較的大型の実験装置を用いて脂肪酸の合成を行ない、工業的規模への拡大が充分可能であることを明らかにしている。またオレフィン、水、第3物質を同時に触媒層に供給し、1段で脂肪酸を得る反応を、大型実験装置で実施し、第1篇第4章でのモデル実験から予測される通りの結果を得ている。

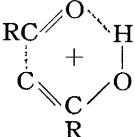
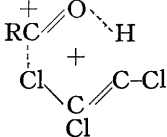
第2章では、上記大型実験装置を用いて合成した粗成トリメチル酢酸中に含有される構造未知の副反応生成物10個の構造を決定している。

論文審査の結果の要旨

強酸の溶液中で、オレフィンまたはアルコールと一酸化炭素とを反応させ、分枝脂肪酸を合成するいわゆる Koch 反応について、これを工業的に実施しようとする場合に必要で、目的酸収率の向上、触媒の経済的な回収循環法、生成物の分離と精製法、連続合成の手段などについては殆んど知られていない。本研究は、本法の工業化を目標として、上記諸項目に関し基礎的探究を行なったもので、その結果、それぞれに満足すべき条件の設定や新プロセスの案出に成功したものである。

先ず第1編では、第1章で、第3ブチルピバリン酸エステルを原料として、触媒の種類、その含水量、原料/触媒比など広い範囲の条件について反応を試み、条件を選ぶことにより、たとえば96.1%という従来より遙かに高い収率で目的酸を合成することが可能であることを見出した。これと同時に低級脂肪酸の少量の添加が収率向上に著効があることを発見し、新しいプロセス開拓の端緒を開いた。

第2、3章では、収率向上に役立つ第3物質の探求を行ない、カルボニル基をもつ化合物およびハロゲン化炭化水素が有効であることをつきとめた。その代表としてトリメチル酢酸およびトリクレンを取り上げ、特に高収率が得られるフッ化水素、および安価であるが工業的には使用されていなかった含水硫酸触媒につき反応条件を追跡した結果、たとえばイソブチレンを原料とした場合、これらの添加物により収率が無添加の場合に比べ20%以上向上することを確認し、さらに触媒酸の酸度函数の測定とその収量に及ぼす影響、COの溶解平衡測定、アシルカチオンの含水溶液中における酸への転化速度測定などに基づき、有機酸とアシルカチオンの付加に関する考察を行なった結果、添加物は生成したアシルカチオン RCO^+

と、カルボニル基をもつものでは , ハロゲン化炭化水素では  のような付

加化合物を形成し、これが RCO^+ の平衡濃度を低下させることにより、律速段階である CO の付加速度を上昇せしめ、あわせて重合反応を相対的に抑制し選択性向上をもたらすものであるとの推論を導いた。一方生成酸が、たとえば硫酸の酸度函数を低下させ、これが反応速度を低下させる原因であることをつぎとめた上、特にトリクレンは生成した酸を抽出する能力に優れているので、その添加により酸度函数低下すなわち活性低下を防止し、低濃度硫酸の使用が始めて可能となることを見出した。

第4章では、従来本法では、アシル化反応とこれを加水分解して目的酸を得る操作とによる2段階がとられていたのに対し、トリクレンを添加することにより、当量の水を原料と共に反応中に系内に導入し、酸触媒の活性を低下させないで継続的に反応を行なわせることが可能となることを実証した。この際最終の収率は2段階に勝っている。この1段合成は、特に含水硫酸触媒を用いる時に有効で、触媒の濃縮を行なう必要がなくそのまま循環使用ができるため、単位触媒量当りの生産量を飛躍的に増大させることができる。

第5章では、特に有力な触媒である無水フッ化水素は、従来その回収循環に経済的な方法がなかったのであるが、その工程の各段階について吟味を行なった結果、生成有機酸はもっぱら HF と 1:1 の付加物をつくり、これは過剰 HF と蒸留により簡単に分離することができ、またこの付加物は当量の水で $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と遊離有機酸に定量的に転化することを見出し、結局 $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を循環することにより、フッ化水素触媒法においても濃縮工程を除去することに成功した。

反応生成物中に混在する副生成物の主なものは、オリゴマーとその酸であり、イソブチレン原料の場合、普通の蒸留では分離不能なものとして、トリイソブチレンとトリメチル酢酸(主生成物)、ノナン酸とテトライソブチレンがある。第6章で著者は、これについて共沸蒸留による分離を試み、前者にあってはn-アミルアルコール+水、後者ではエチルカルビトールを用いることにより成功し、純度の高いトリメチル酢酸を得る方法を確立した。

第2編は 20 l オートクレーブを備えたミゼット工業化試験装置による第1編の結果の確認であるが、トリクレン存在下硫酸触媒による1段合成の準連続方式による実験において、さきに得られた結果を再現し、実用性を立証した。

以上本研究は、Koch 反応の工業化について、技術的、経済的に実施可能な方法を新しく開発したもので、この論文は学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。